بسم الله الرحمن الرحیم

موضوع: متابولیسم **PHENYLPROPANOID** ناشی شده از زخم و حشرات گیاه خوار

استاد مربوطه: دکتر کرمی

ارائه دهنده: غلامرضا حق شناس (9331006)

زمستان 93

مقدمه

- متابولیسم فنیل پروپانوئیدها یک بخش مرکزی در متابولیسم آروماتیک عمومی گیاهان را در بر میگیرد به این دلیل که هیدروکسی سینامیک اسیدها (hydroxycinnamic acids) مشتق شده از فنیل آلانین محصول مسیر شیکمیک هستند و استر COA ی آنها پیش ساز های فلاونوئید ها است.
- ترکیبات فنیل پروپانوئید یک رنجی از کلاس های ساختاری با نقش بیولوژیکی متنوعی را در بر دارد.
- بیوسنتز آنها با رشد نرمال گیاهی در ارتباط هستند بوسیله محرک های محیطی متنوعی تنظیم میشود.

- بیوسنتز فنیل آلانین، یک پیش ماده لازم، که توسط آسیب های گیاهخوار ایجاد شده، وایجاد هماهنگی بین رونویسی /آنزیم در ارتباط با هیدروکسی سینامیک اسید، فلاونوئید، و تشکیل تانن تغلیظ شده وجود دارد.
- اخیرا مطالعاتی که در مقیاس ژنوم انجام گرفته شواهد نشان داده که ژن های بسیاری در پاسخ به علف خوار نقش دارند از جمله متابولیسم phenylpropanoid .

ترکیبات فنولیک و تعاملات گیاه – گیاه خوار

1) نقش های برای فنولیک ها در تعاملات گیاه - گیاهخوار

ترکیبات فنلی ترکیبات آروماتیک دار از یک یا چند گروه هیدروکسیل در یک حلقه معطر هستند. به بیان دقیق Phenylpropanoid ها ترکیبات فنلی مشتق شده از فنیل آلانین (phenylalanine) هستند.
بیش از 8000 ترکیبات فنلی وجود دارد، ترکیبات تقریبا به 14 دسته طبقه بندی می شوند که براساس کربن وآرایش آنها است (e.g., Strack 1997).

- تنها بخش کوچکی از آنها در تعاملات گیاه - Herbivore دخیل شده اند.

اسیدهای بنزوئیک، اسید hydroxycinnamic (و ترکیبات آنها) furanocoumarinها، کومارین ها، stilbene ها، فلاونوئیدها، hydrolysable tannins ، تانن های تغلیظ شده ولگنین ها

- ترکیبات مختلف فنلی نقش های مختلفی در تعامل گیاه- گیاهخوار بازی می کنند. مثال

اسیدهای hydroxycinnamic ← عمل تقویت و محافظت از دیواره های سلول گیاهی در برابر آسیب جویدن

تانن ها ← خصوص در درختان، اعمال اثر بیولوژیکی خود را از طریق اتصال پروتئین انجام می دهند، تولید ضایعات در قسمت میانی مجرای هاضمه درحشرات

- Phenylpropanoids با یک بار اکسید شدن می تواند با پروتیین ها در دستگاه گوارش حشرات جونده و پستانداران تداخل ایجاد بکند. ← میتواند کاهش کیفیت مواد گیاهی ویا تنش اکسیداتیو در گیاهخواران بشود.
- اثر ترکیبات دفاعی در گیاهخواران نیز مطابق با ترکیب متفاوت است به عنوان مثال

ترکیبات دفاعی می تواند اقامت گیاهخوار، تغذیه، تخم گذاری، باروری و رشد را تحت تاثیر قراردهد.

- ترکیبات فنلی دارای خاصیت ضد میکروبی هستند، تجمع آنها در بافت آسیب دیده توسط زخمی است (از جمله آسیب جویدن)، می تواند یک نقش دوگانه بازی کند:

دفاع مستقیم در برابر herbivores و حفاظت در برابر پاتوژن فرصت طلب

2- تجمع فنل ناشی ار ساخت

- فنل ها به طور گسترده ای در گیاهان توزیع یافته اند ودر رشد ونمو نرمال تجمع می یاد.

در نتیجه، فنل ها قبل از اینکه گیاه مورد صدمه گیاه خوار ها وپستاندار ها قرار گیرد در گیاه حضور دارد.

- نقش های برای فنل ها که پیش ساخته (پیش ساخته) دفاع در برابر herbivory به خوبی مستند است و شامل موانع فیزیکی مانند فنل های باند شده دیواره سلولی ، لیگنین ها، سوبرین ها، و فنل های متصل به پوست (فنل ها-کوتیکول همراه) و همچنین ترکیبات ذخیره شده است که دارای یک عامل بازدارنده (anti-feedant) یا اثر مستقیم سمی بر گیاه خوار دارد.
- دفاع سازنده برای گیاه پر هزینه است مثال

تانن به عنوان دفاع ساختاری در برگهای صنوبر تجمع یافته است. میزان تجمع وابسته به قدرت سینک از برگ در حال توسعه و در ارتباط با واردات کربوهیدرات ازمنبع برگ های قدیمی تر است. هرچه میزان کربوهیدارت وارداتی بییشتر باشد میزان تانن بیشتری تجمع میابد(از طریق کاهش رقابت با ریشه مثلا حلقه برداری) البته به صورت همگانی نیست

Pinus sylvestris بر عکس هست

- آرنولد و همکاران(2004) دریافتند که منبع کربوهیدراتی در برگ در پاسخ به جاسمونیک اسید به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد.

این نتایج نشان می دهد که حتی یک پاسخ دفاعی در شاخ و برگ هایی که در حال نمو هستند به مسیر انتقال کربوهیدرات بستگی دارد.بنابر این، نقش تانن ها و همچنین سایر phenylpropanoids در دفاع گیاه بستگی به اساس ژنتیکی و همچنین یک منبع کربوهیدراتی که یک بر گ خاص درمرحله ای برای تامین تولید وجود داشته باشد.

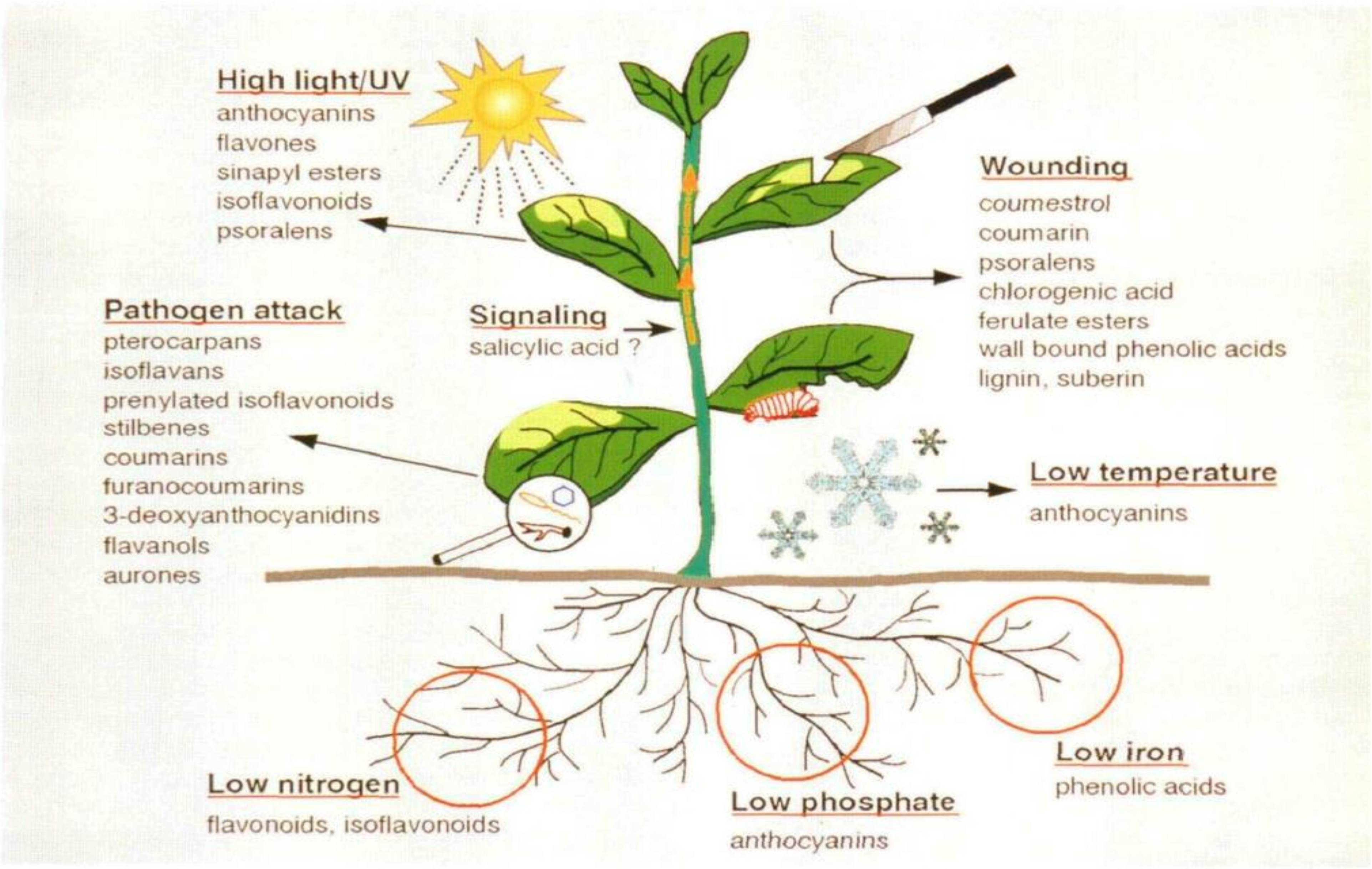
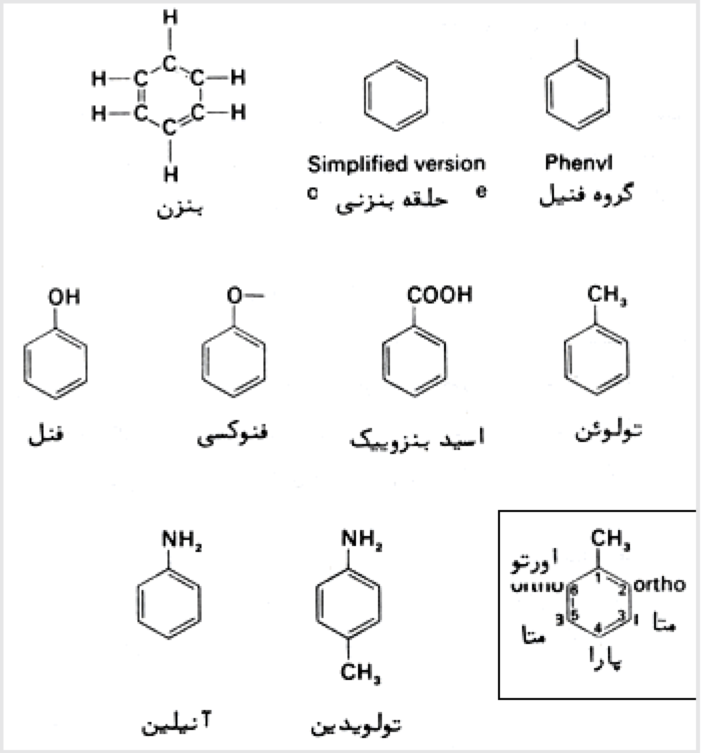


Figure 2. Examples of Stress-Induced Phenylpropanoids.

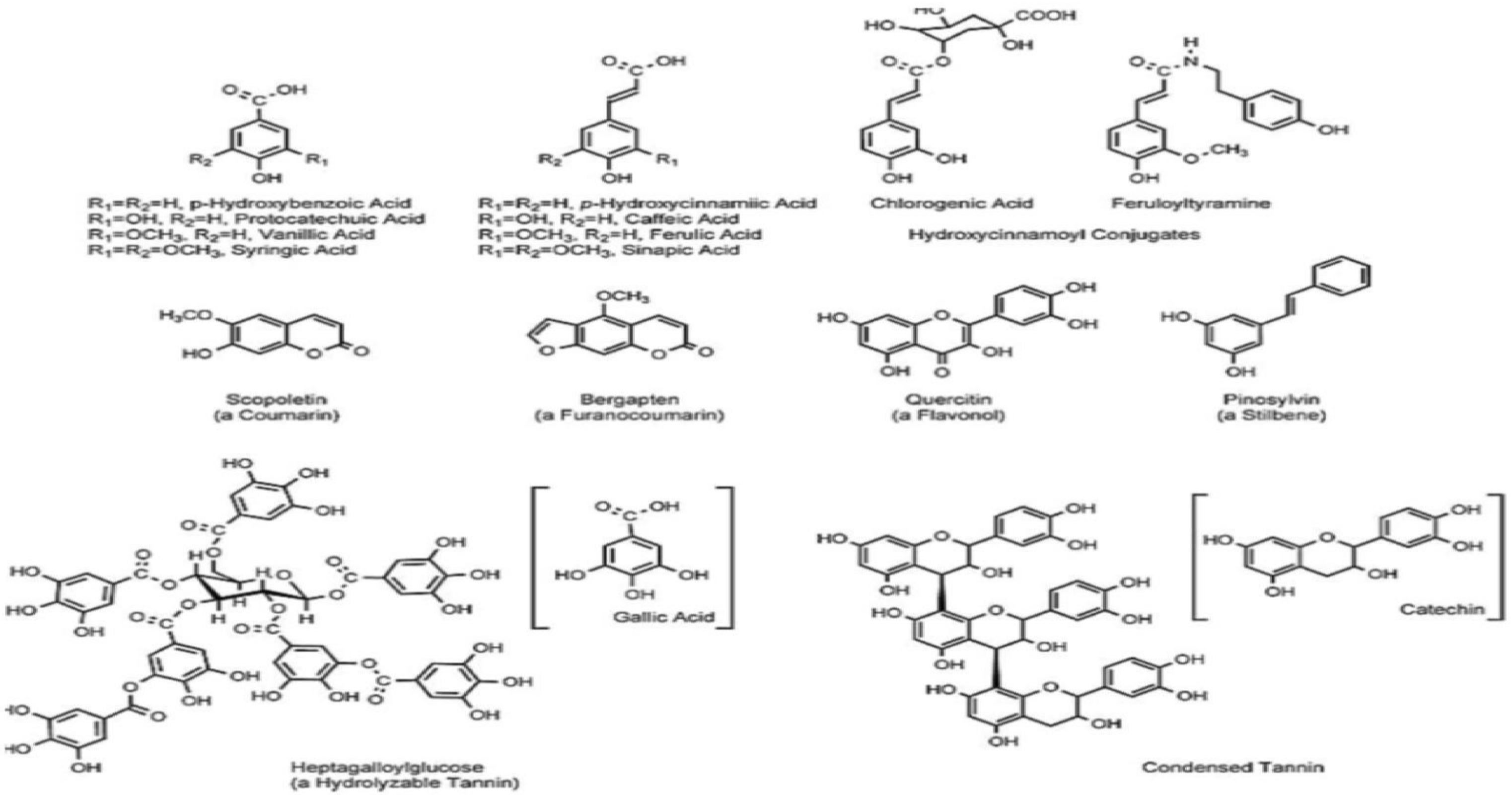
بیوسنتز القا شده از ترکیبات فنولیک



متابولیسم فنیل پروپانوئید به دو مرحله ی مهم تقسیم می شود، متابولیسم عمومی فنیل پروپانوئید (بیوسنتز از هیدرو سینامیک اسید) و مسیر متابولیسمی ویژه (هیدرو سینامیک اسید ها مانند کلاس های ویژه ای ازپیش ماده های فنیل پروپانوئید مثل فلاونوئید ها یا کومارین ها).

متایولیسم عمومی فنیل پروپانوئید تنها شامل دو گام است: آمین زدایی فنیل الانین بوسیله فنیل الانین آمونیالیاز(PAL) و4-hidroxylation سینامات بوسیله Cinnamate- 4- hidroxylase (C4H).

Examples from the main classes of phenolic compounds


R₁=R₂=H, p-Hydroxybenzoic Acid
R₁=OH, R₂=H, Protocatechuic Acid
R₁=OCH₃, R₂=H, Vanillic Acid
R₁=R₂=OCH₃, Syringic Acid
R₁=R₂=H, p-Hydroxycinnamic Acid
R₁=OH, R₂=H, Caffeic Acid
R₁=OCH₃, R₂=H, Ferulic Acid
R₁=R₂=OCH₃, Sinapic Acid
Chlorogenic Acid
Feruloyltyramine
Hydroxycinnamoyl Conjugates
Scopoletin
(a Coumarin)
Bergapten
(a Furanocoumarin)
Quercitin
(a Flavonol)
Pinosylvin
(a Stilbene)
Gallic Acid
Catechin
Heptagalloylglucose
(a Hydrolyzable Tannin)
Condensed Tannin

'ig. 9.1 Representative phenolics associated with wounding and herbivory. Examples from the nain classes of phenolic compounds known to be associated with either the response of plants to nechanical wounding and/or herbivory are shown. For the tannins, repeating phenolic units are

مسیر شیکمیک از بیوسنتز آروماتیک

- این مسیر در گیاهان ؛ قارچ ها، باکتری ها به عنوان یک مسیر بیوسنتزی به منظور تشکیل آمینو اسیدهای معطر l-phenylalanine، l-tyrosine ، l-tryptophan، عمل میکند.

بنابراین ترکیباتی تولید میکند که برای رژیم غذایی انسان ضروری است.

تقریبا 20% از کربن های fix شده بوسیله گیاهان بوسیله مسیر شیکمات جریان پیدا میکند.

گیاهان از این اسیدهای آمینه معطر میکنند نه تنها به عنوان بلوک های ساختاری پروتئین بلکه به عنوان پیش سازهای متابولیسم ثانویه (فنیل پروپانوئیدها ، فلاونوئیدها، آلکالوئیدها، لیگنین ها، ودیگر ترکیبات دفاعی گیاه) گسترده استفاده میشود .

برای تشکیل هر مول متابولیسم فنیل پروپانوئید یک مول آمونیا از دست می رود.

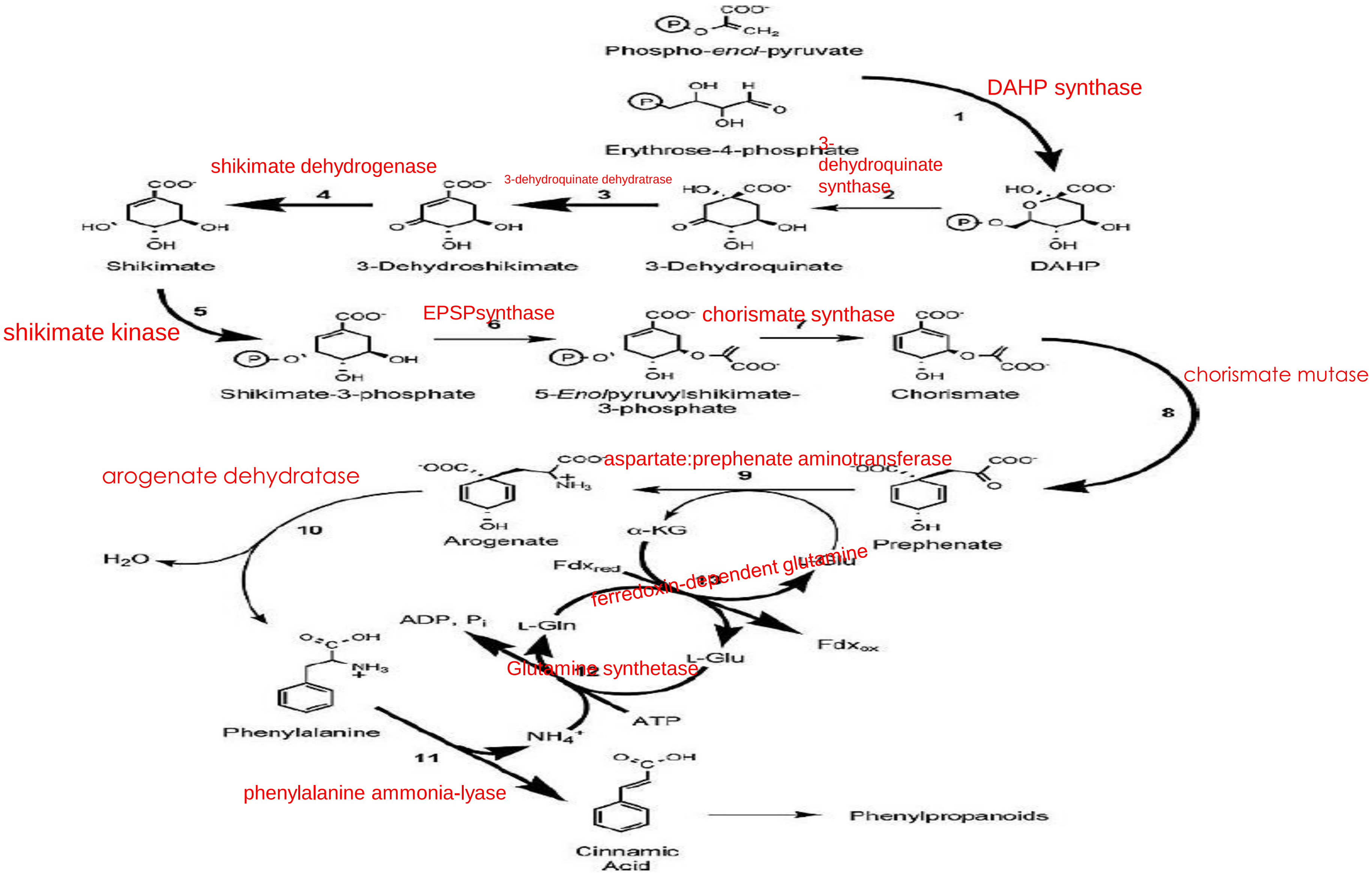


Fig. 9.2 The shikimate pathway and N-recycling in plants. The shikimic acid pathway, from phospho-*enol*-pyruvate and erythrose-4-phosphate to phenylalanine is shown. Cofactors and co-substrates are not shown for clarity. Refer to Table 9.1. Bold arrows indicate steps for which wounding and/or herbivory have been shown to result in induced gene expression and/or enzyme activity. Enzymes are: (1) 3-deoxy-D-*arabino*-heptulosonate-7-phosphate (DAHP) synthase; (2) 3-dehydroquinate synthase; (3) 3-dehydroquinate dehydratrase; (4) shikimate dehydrogenase; (5) shikimate kinase; (6) 5-*enol*pyruvylshikimate-3-phosphate (EPSP) synthase;

ایجاد متابولیسم phenylpropanoid عمومی و منشا هیدروکسی سینامات ها

- القای متابولیسم phenylpropanoid در تجمع ترکیبات تازه فنلی در چند گیاه در پاسخ به آسیب گیاهخوار اشاره شده است به عنوان مثال :

تشکیل اسیدهای P-کوماریک و ferulic، در گندم وذرت و ***Sesamina noonagrioides*** ← ***Sitodipolis mosellana***

فنولیک ها در یونجه ← ***Spodoptera littoralis***

گزارشات نسبتا کمی وجود دارد که در آن فعالیت آنزیم بیوسنتز phenylpropanoid به طور مستقیم اندازه گیری شده باشد.

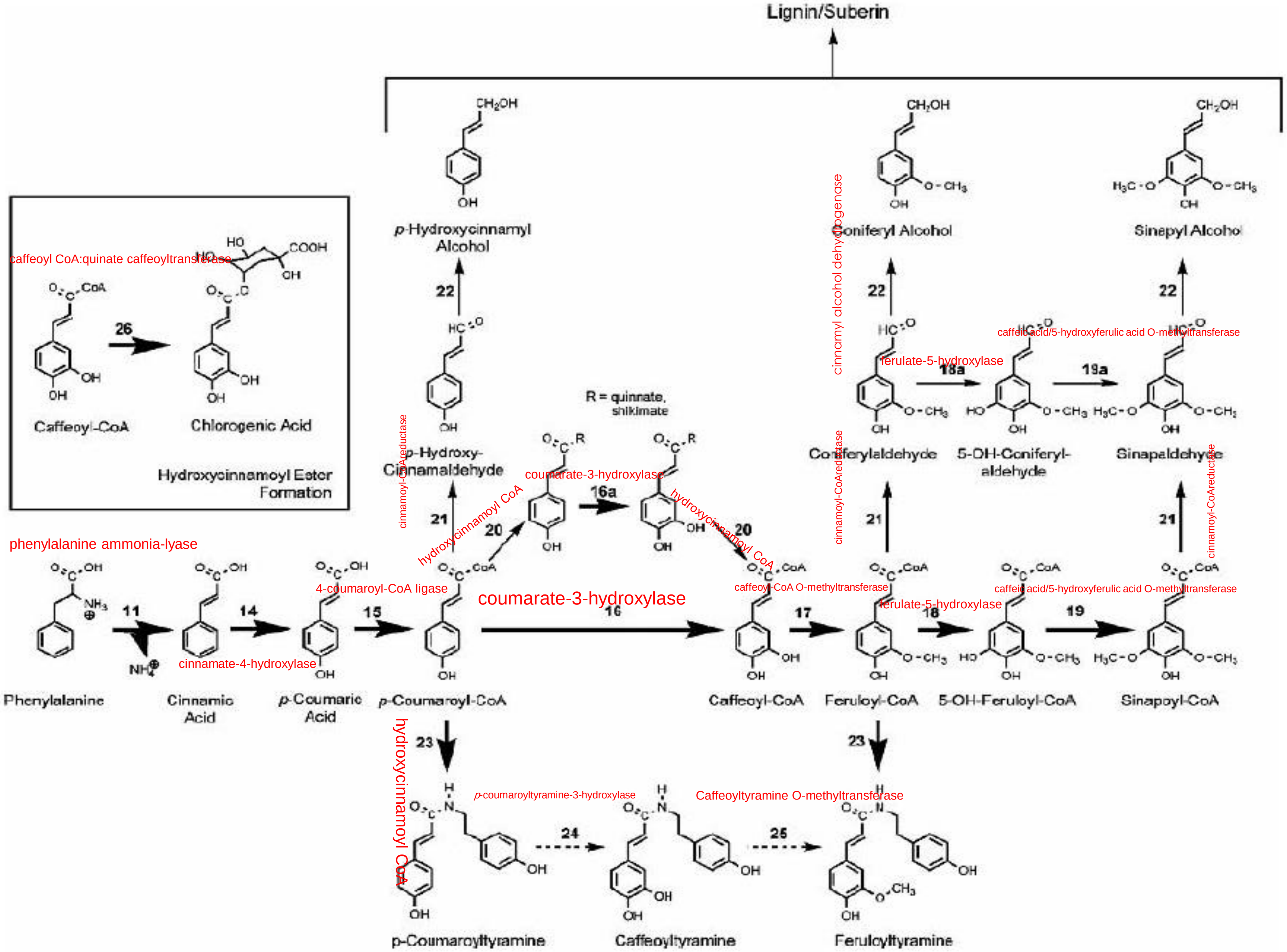


Fig. 9.3 (continued) **Biosynthesis of hydroxycinnamic acids and their conjugates and derivatives**

Table 9.2 Enzymes of phenylpropanoid metabolism leading to hydroxycinnamic acids and their conjugates, and their corresponding genes in *Arabidopsis*

Enzyme name		E.C number[1]	Reaction catalyzed	Representative *Arabidopsis* genes[2]
14[3]	Cinnamate-4-Hydroxylase (C4H) (CYP73A)	1.14.13.11	cinnamate + NADPH,H^+ + O_2 → *p*-coumarate + $NADP^+$ + H_2O	At2g30490, At2g30160, At2g30600, At2g30580,
15	4-Coumaroyl-CoA Ligase (4CL)	6.2.1.12	*p*-coumarate + coenzyme A + ATP → *p*-coumaroyl-CoA + AMP + PP_i	At1g51680, At1g65060, At3g21230, At3g21240
16/ 16a	Coumarate-3-Hydroxylase (C3H) (CYP98A)	1.14.13.36	*p*-coumaroyl-CoA[quinate/shikimate] + NADPH,H^+ + O_2 → caffeoyl-CoA[quinate/shikimate] + $NADP^+$ + H_2O	At1g74540, At1g74550, At2g40890
17	Caffeoyl-CoA O-Methyltransferase (CoAOMT)	2.1.1.104	caffeoyl-CoA + S-adenosyl-L-methionine → feruloyl-CoA + S-adenosyl-L-homocysteine	At1g24735, At1g67980, At1g67990, At3g61990, At4g26220, At4g34050
18/ 18a	Ferulate-5-Hydroxylase (F5H) (CYP84A)	1.14.13.XX	ferulate + NADPH,H^+ + O_2 → 5-hydroxyferulate + $NADP^+$ + H_2O	At4g36220, At5g04330
19/ 19a	Caffeic Acid/5-Hydroxyferulic acid O-Methyltransferase (COMT)	2.1.1.68	caffeate/5-hydroxyferulate+S-adenosyl-L-methionine → ferulate/sinapate+S-adenosyl-L-homocysteine	At5g54160
20	Hydroxycinnamoyl CoA:Shikimate/ Quinate hydroxycinnamoyltransferase (CST/QST)	2.3.1.133	*p*-coumaroyl-CoA + quinate/shikimate → *p*-coumaroyl-quinate/shikimate + coenzyme A	At5g48930
21	Cinnamoyl-CoA Reductase (CCR)	1.2.1.44	hydroxycinnamoyl-CoA + NADPH,H^+ → hydroxycinnamaldehyde + $NADP^+$ + coenzyme A	At1g15950, At1g80820
22	Cinnamyl Alcohol Dehydrogenase (CAD)	1.1.1.195	hydroxycinnamaldehyde + NADPH,H^+ → hydroxycinnamyl alcohol + $NADP^+$	At1g72680, At3g19450, At4g34230

Table 9.2 (continued)

Enzyme name		E.C number[1]	Reaction catalyzed	Representative *Arabidopsis* genes[2]
23	Hydroxycinnamoyl CoA:Tyramine hydroxycinnamoyltransferase	2.3.1.XX	hydroxycinnamoyl-CoA + tyramine → hydroxycinnamoyltyramine + coenzyme A	Unknown in *Arabidopsis*
24	*p*-Coumaroyltyramine-3-hydroxylase (CT3H)	1.14.13.XX	*p*-coumaroyltyramine + NADPH,H^+ + O_2 → caffeoyltyramine + $NADP^+$ + H_2O	Unknown in *Arabidopsis*
25	Caffeoyltyramine O-Methyltransferase (CTOMT)	2.1.1.XX	caffeoyltyramine + S-adenosyl-L-methionine → feruloyltyramine+S-adenosyl-L-homocysteine	Unknown in *Arabidopsis*
26	Caffeoyl CoA:Quinate caffeoyltransferase (CQC)	2.3.1.99	caffeoyl-CoA + quinate → caffeoylquinate + coenzyme A	Unknown in *Arabidopsis*

[1] Enzyme Nomenclature (web version) www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/

[2] Gene identifiers are from Ehlting et al. 2005, Ralph et al. 2006, and The *Arabidopsis* Information Resource (TAIR) (www.arabidopsis.org). Not all genes listed have been functionally characterized; nor are the lists considered complete.

[3] Enzyme number refer to the corresponding reaction in Fig. 9.3.

نکات مربوط به مسیر بیوسنتزی

- فنیل آلانین آمونیا -lyaseآنزیم دخالت کننده در اسکلت های کربنی C6-C3 است اساسا برای تشکیل تمام phenylpropanoids و مشتقات آنها فراهم می شود.
- تبدیل فنیل آلانین به +cinnamate NH_4 از نظر فیزیولوژیکی غیر قابل برگشت نظر گرفته می شود.
- Cinnamate-4-hydroxylase (C4H) catalyses اولین واکنش در متابولیسم فنیل پروپانوئید است، که تولید اولین ترکیبات فنولیکی، p-coumaric acid ، در مسیر متابولیکی phenylpropanoid را انجام می دهد. .
- تشکیل اسید -Pکوماریک نشان دهنده یک قدم مهم در متابولیسم phenylpropanoid است که از این واسطه می توان به عنوان پیش ساز برای تولید هزاران محصولات نهایتا استفاده کرد ، به عنوان مثال P-کوماروئیل-کوآ این ماده پیشساز مستقیم برای تمام فلاونوئیدها است.

- به استثنای برخی از فعل و انفعالات گیاه-حشرات، اسیدهای hydroxycinnamic خود نمی توانند در پاسخ به آسیب حشرات و یا زخمی شدن به طور کلی تجمع یابند، بلکه به عنوان پیش سازهای برای سایر مشتقات phenylpropanoid عمل می کنند .
- البته تا حد زیادی تابع القای استرس زنده و غیر زنده بوده است: به عنوان مثال، واکنش به حمله پاتوژن، قرار گرفتن در معرض نور UV، زخمی شدن و غیره.

فلاونوئیدها و تانن ها

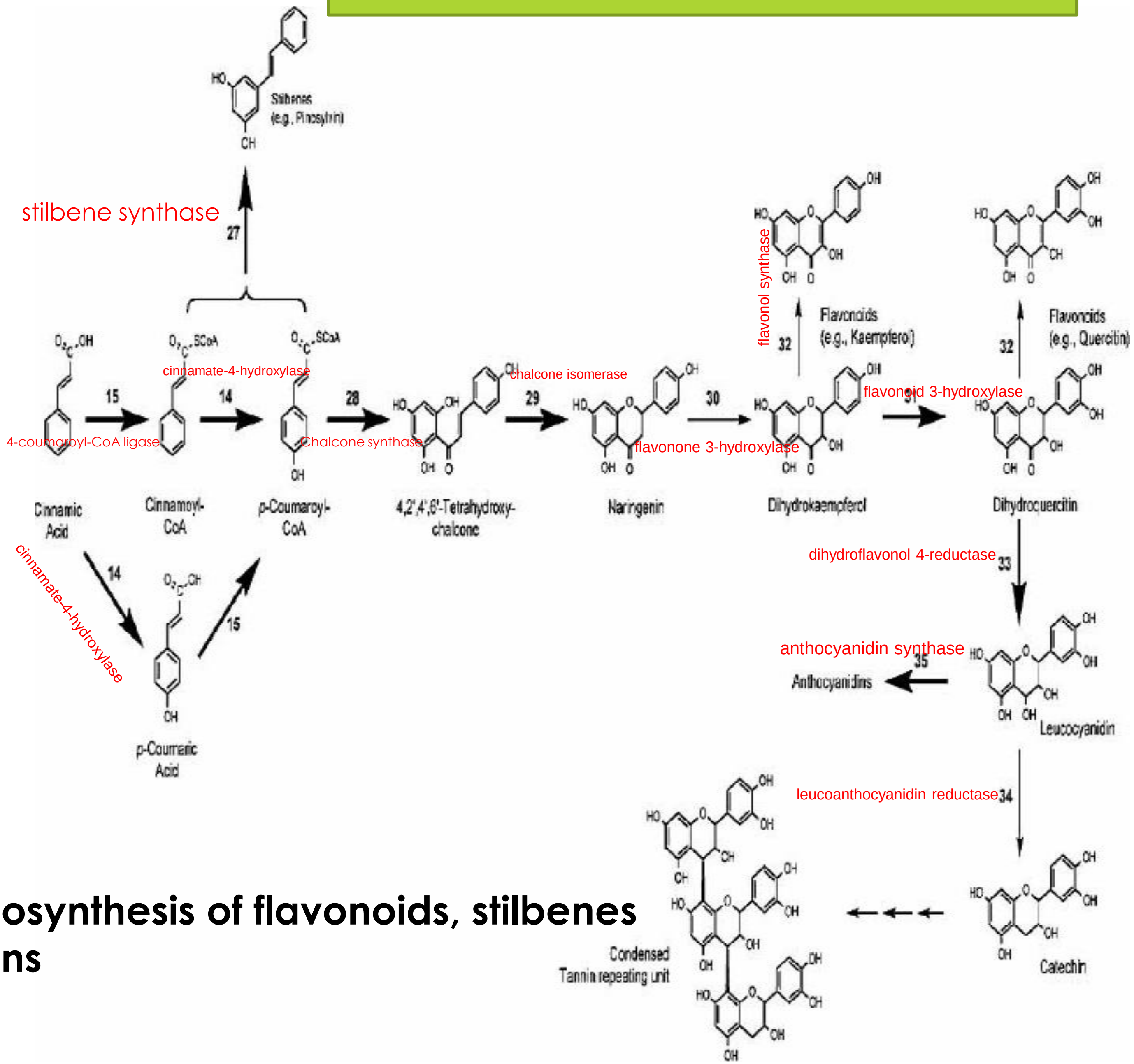
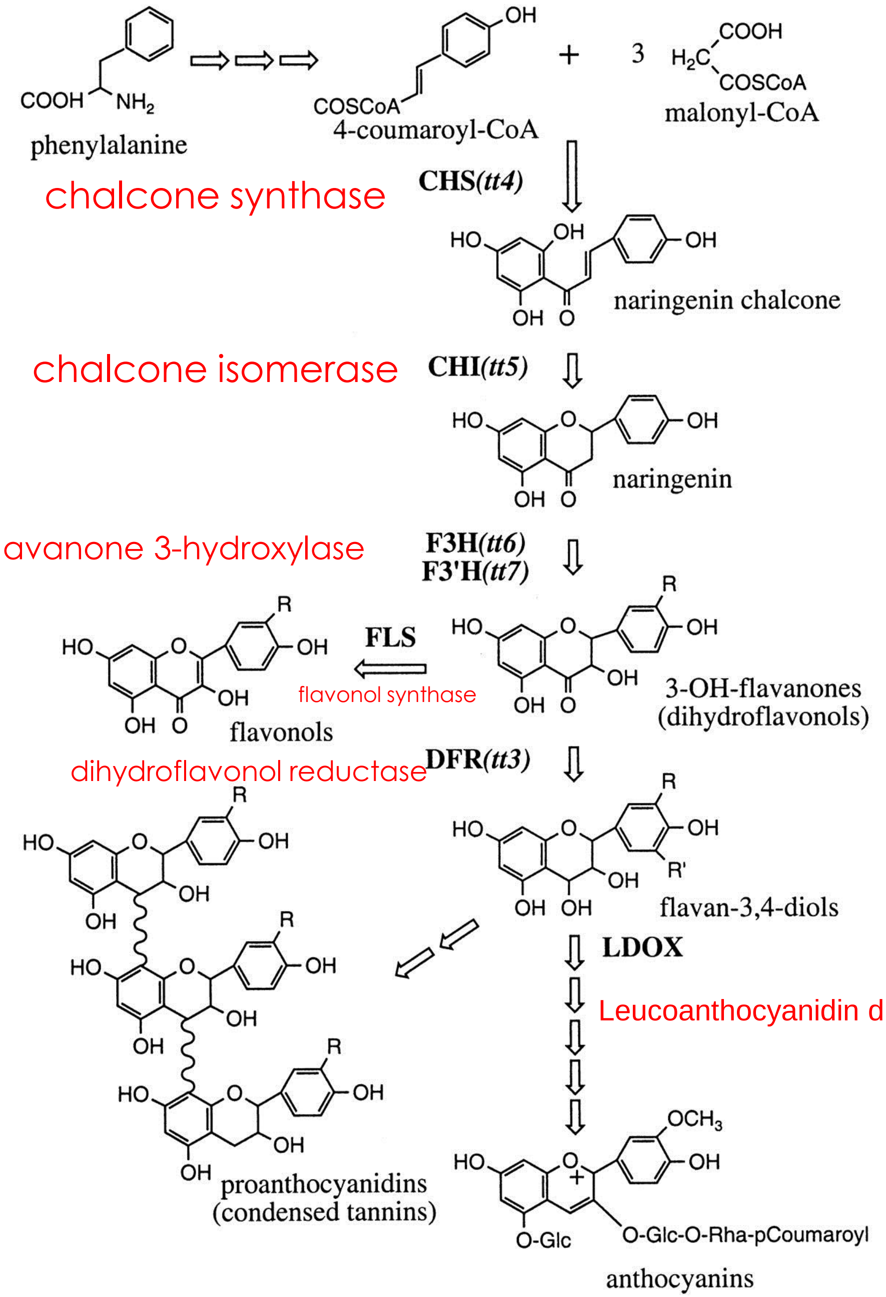


Fig. 9.4 (continued) Biosynthesis of flavonoids, stilbenes and condensed tannins



chalcone synthase

chalcone isomerase

flavanone 3-hydroxylase

flavonol synthase

dihydroflavonol reductase

Leucoanthocyanidin dioxygenase.

Table 9.3 Selected enzymes of flavonoids and stilbene synthesis, and their corresponding genes in *Arabidopsis*

Enzyme name		E.C number[1]	Reaction catalyzed	Representative *Arabidopsis* genes[2]
27[3]	Stilbene Synthase (STS)	2.3.1.146	cinnamoyl-CoA + 3 malonyl-CoA → pinosylvin + 4 coenzyme A + 4CO_2	Unknown in *Arabidopsis*
28	Chalcone Synthase (CHS)	2.3.1.74	*p*-coumaroyl-CoA + 3 malonyl-CoA → naringenin chalcone + 4 coenzyme A + 3CO_2	At1g02050, At4g00040, At4g34850, At5g13930
29	Chalcone Isomerase CHI)	5.5.1.6	naringenin chalcone → naringenin	At1g53520, At5g05270, At3g55120, At5g66220
30	Flavanone 3-Hydroxylase (FHT)	1.14.11.9	naringenin + 2-oxoglutarate + O_2 → dihydrokaempferol + succinate + CO_2 + H_2O	At1g78550, At3g19000, At3g51240, At4g10490, At4g16330, At5g24530
31	Flavonoid 3′-Hydroxylase (F3H)	1.14.13.21	dihydrokaempferol + NADPH,H^+ + O_2 → dihydroquercitin + $NADP^+$ + H_2O	At5g07990
32	Flavonol Synthase (FLS)	1.14.11.23	dihydrokaempferol/ dihydroquercitin + 2-oxoglutarate + O_2 → kaempferol/quercitin + succinate + CO_2 + H_2O	At1g49390, At2g44800, At3g19010, At3g50210, At5g08640, At5g43935, At5g63580, At5g63590, At5g63595, At5g63600
33	Dihydroflavonol 4-Reductase (DFR)	1.1.1.219	quercitin + NADPH,H^+ → leucocyanidin + $NADP^+$	At5g42800
34	Leucoanthocyanidin Reductase (LAR)	1.17.1.3	leucocyanidin + NADPH,H^+ → catechin + $NADP^+$ + H_2O	At1g61720
35	Anthocyanidin Synthase (ANS) (Leucoanthocyanidin Dioxygenase)	1.14.11.19	leuco(antho)cyanidin + 2-oxoglutarate + O_2 → anthocyanidin + succinate + CO_2 + 2H_2O	At2g38240, At4g22880

[1] Enzyme Nomenclature (web version) www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/

[2] Gene identifiers are from Ehlting et al. 2005, Ralph et al. 2006, and The *Arabidopsis* Information Resource (TAIR) (www.arabidopsis.org). Not all genes listed have been functionally characterized; nor are the lists considered complete.

[3] Enzyme number refer to the corresponding reaction in Fig. 9.4.

- فلاونوئید ها ترکیباتی با اسکلت آگلین (aglycone) 15 کربنه (C15) هستد واز ساخته شدن بلوک های تاننی تغلیظ شده تشکیل می شوند
- چالکون سینتاز به عنوان کاهش دهنده این مسیر آنزیمی فلاونوئید ها در نظر گرفته می شود ، و نشان داده شده است که در هر دو سطح رونویسی وپروتئین با استفاده از wounding به ترتیب در صنوبر Norway وصنوبر سفید القا میشود، و همچنین سطح رونویسی بوسیله wounding ویا کرم های جونده(budworm herbivory) در صنوبر استیکا القا می شود.
- رونویسی چالکون ایزومراز بوسیله ی زخم های ایجاد شده با استفاده از کرم های گیاه خوار جونده جوانه صنوبر استیکا القا می شود.
- هر کدام از این آنزیم ها مسیر می تواند تحت تاثیر herbivory ویا wounding قرار بگیرد.

- ترکیب نهایی نارنجنین یک نقطه آغاز مهم در بیوسنتز فلاونوئید ها که باعث افزایش فلاونوئید ها dihydroflavonol (kaempferol, quercitin) ها (مانند dihydroquercitin، dihydrokaempferol)، isoflavonoid ها (genistein))، flavones (apigenin) می شود. در مجموع این ترکیبات به فلاونوئید تبدیل می شود.
- گزارش شده تمامی فلاونوئید ها اثر باز دارندگی آنها روی حشرات گیاهخوار به برجستگی تانن های تغلیظ شده در رابطه با برهمکنش گیاه و حشرات بر جسته نیست .
- تانن های تغلیظ شده (پروآنتوسیانیدین (proanthocyanindins,)) از پیوند کووالانسی flavan-4-ols (مثل catechin) و یا flavan-3,4-diols تشکیل می شود.

- و اخیرا رالف و همکاران گفتند به نظر می رسد(2006) .که یک هماهنگ وجود دارد، هماهنگی القای بسیاری از ژن های مرتبط با شکل گیری تانن تغلیظ شده، در پاسخ به wounding و herbivory، حداقل در 3 گونه ی درختی که به طور معمول تانن متراکم به عنوان ترکیبات دفاعی را تشکیل می دهند)

اللهم صل علی محمد و آل محمد
صلی الله علیه و آله و سلم